



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 372 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 F 11/18

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 01 F / 334 962 2	(22)	29. 11. 89	(44)	20. 02. 92
------	-----------------------	------	------------	------	------------

---

(71)	Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 5, O - 9200 Freiberg, DE
(72)	Hofmann, Hans, Prof. Dr. sc. nat.; Hoßbach, Volker, Dipl.-Chem.; Petzold, Dieter, Doz. Dr. sc. nat.; Kollische, Siegfried; Richter, Anke, Dipl.-Chem.; Holldorf, Horst, Prof. Dr. sc. nat.; Kurz, Albert, Dipl.-Ing.; Taubert, Sven, Dipl.-Chem., DE
(73)	Bergakademie Freiberg, O - 9200 Freiberg; Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, O - 7263 Mügeln, DE

---

(54)	Verfahren zur Herstellung von besonders als Füllstoff geeigneten Calciumcarbonatpulvern aus wäßrigen Lösungen
------	---

---

(55) Calciumcarbonatpulver, Füllstoff; Extender; calciumionenhaltige Lösung; carbonationenhaltige Lösung; Fällung; Vaterit; Calcit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Calciumcarbonatpulvern, die besonders als Füllstoffe in der Plast- und Elastindustrie und in der Papierindustrie sowie als Extender in der Lack- und Farbenindustrie eingesetzt werden können. Ziel ist, auf einfache Weise mit niedrigen Kosten Calciumcarbonatpulver hoher Reinheit, die sich besonders als Füllstoffe eignen, aus wäßrigen Lösungen durch Fällung herzustellen. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von besonders als Füllstoff geeigneten Calciumcarbonatpulvern aus wäßrigen Lösungen durch Fällung zu entwickeln, wobei die Fällstufe so zu gestalten ist, daß der Einbau von Fremdionen in das  $\text{CaCO}_3$ -Gitter weitgehend vermieden wird und gleichzeitig Korngröße und Oberflächenstruktur gezielt beeinflussbar sind. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß bei Verwendung von wäßrigen calciumionenhaltigen Lösungen und wäßrigen carbonationenhaltigen Lösungen die Fällung bei Temperaturen von 20–40°C, vorzugsweise 20–35°C, unter schwach basischen Bedingungen durchgeführt, der gebildete vorwiegend aus Vaterit bestehende Feststoff in Gegenwart einer wäßrigen Phase so lange bei Temperaturen von 15–80°C, vorzugsweise 20–50°C, gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat, dieser Feststoff nach bekannten Verfahren abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls nachzerkleinert wird.

**Patentanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von besonders als Füllstoff geeigneten Calciumcarbonatpulvern aus wäßrigen Lösungen durch Fällung aus wäßrigen calciumionenhaltigen Lösungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei Verwendung von wäßrigen calciumionenhaltigen Lösungen und wäßrigen carbonationenhaltigen Lösungen die Fällung bei Temperaturen von 20–40°C unter schwach basischen Bedingungen durchgeführt, der gebildete vorwiegend aus Vaterit bestehende Feststoff in Gegenwart einer wäßrigen Phase so lange bei Temperaturen von 15 bis 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat, dieser Feststoff nach bekannten Verfahren abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls nachzerkleinert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fällung bei Temperaturen von 20–35°C unter Einhaltung eines pH-Wertes von 7,2–10,5, vorzugsweise 7,5–10, durchgeführt und der gebildete vorwiegend aus Vaterit bestehende Feststoff in Gegenwart einer wäßrigen Phase so lange bei Temperaturen von 20–50°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine durch Auflösen der entsprechenden Salze, insbesondere von  $\text{CaCl}_2$  und von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , in Wasser hergestellte calciumionenhaltige Lösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine calciumionenhaltige Lösung verwendet wird, die durch Behandeln von calciumcarbonat-, calciumoxid- oder calciumhydroxidhaltigen Stoffen mit Säuren, insbesondere mit  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ , hergestellt wurde.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Sodaherstellung nach dem Solvay-Verfahren anfallende geklärte und gereinigte calciumchloridhaltige Endlösung als calciumionenhaltige Lösung verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Gewinnung von Lithiumverbindungen nach DDR-Patent 257245 anfallende Calciumchloridlösung verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als carbonathaltige Lösungen Soda- oder Pottaschelösungen verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch Carbonisierung der entsprechenden Alkalilauge hergestellte carbonathaltige Lösungen eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß durch Carbonisieren der bei der Alkalichloridelektrolyse anfallenden Bäderlauge hergestellte carbonathaltige Lösungen eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß aus Alkalilauge und Natriumhydrogencarbonat gewonnene carbonathaltige Lösungen eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß carbonathaltige Lösungen eingesetzt werden, die Ammoniumionen enthalten.
12. Verfahren nach Anspruch 1 und 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß ammoniumcarbonathaltige Lösungen verwendet werden, die mehr Ammoniak enthalten, als der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entspricht.
13. Verfahren nach Anspruch 1, 11 und 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Herstellung von Harnstoff anfallende ammoniumcarbonathaltige Lösungen verwendet werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1, 11 und 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine aus Ammoniumhydrogencarbonat, Wasser und Ammoniak hergestellte ammoniumcarbonathaltige Lösung verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fällung in der Weise durchgeführt wird, daß die carbonationenhaltige Lösung vorgelegt und die calciumionenhaltige Lösung zudosiert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Fällung durch simultane Zugabe der carbonationenhaltigen Lösung und der calciumionenhaltigen in ein Fällgefäß durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Fällung entstandene vaterithaltige Suspension so lange bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.
18. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die bei der Fällung entstandene Suspension getrennt, der Feststoff gegebenenfalls gewaschen, in Wasser suspendiert und die vaterithaltige Suspension so lange bei einer Temperatur zwischen 15 und 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.

19. Verfahren nach Anspruch 1 und 17 oder 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß in die vaterithaltige Suspension Kohlendioxid eingeleitet wird und die Suspension so lange bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.
20. Verfahren nach Anspruch 1 und 17 oder 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß zu der vaterithaltigen Suspension Calcium- oder Natriumhydrogencarbonat zugegeben wird und die Suspension so lange bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.
21. Verfahren nach Anspruch 1 und 17 oder 18, **gekennzeichnet dadurch**, daß zu der vaterithaltigen Suspension geringe Säuremengen, insbesondere HCl und HNO<sub>3</sub> zugesetzt werden und die Suspension so lange bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat.
22. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der vorwiegend aus Vaterit bestehende Feststoff in Gegenwart einer wäßrigen Phase in einer Naßmühle, vorzugsweise einer Trommelnaßmühle, behandelt wird.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Calciumcarbonatpulvern, die besonders als Füllstoffe in der Plast- und Elastindustrie und in der Papierindustrie sowie als Extender in der Lack- und Farbenindustrie eingesetzt werden können.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Calciumcarbonatpulver werden weltweit hauptsächlich aus natürlichen calciumcarbonatischen Rohstoffen durch Mahlen hergestellt. Die Qualität wird wesentlich durch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe bestimmt. Durch die Aufbereitung der Rohstoffe ist eine gewisse Abreicherung der Verunreinigungen möglich, jedoch sind der Abreicherung Grenzen gesetzt. So ist es z. B. grundsätzlich nicht möglich Verunreinigungen, die in das Calciumcarbonatgitter eingebaut sind, zu entfernen. Die Herstellung höherwertiger Produkte erfolgt meist durch Carbonisieren von Kalkmilch. Diese Produkte werden als gefällter Kalk meist unter dem Namen Calcium-Präzipitat (PCC) gehandelt. Gegenüber der Mahlung der natürlichen Rohstoffe bietet dieses Verfahren größere Möglichkeiten, Produkte mit ganz bestimmten Eigenschaften herzustellen. So ist z. B. eine gewisse Reinigung der Kalkmilch möglich, auch können die Fällbedingungen in gewissen Grenzen variiert werden. Jedoch spielen auch hier die Verunreinigungen im Ausgangskalk eine große Rolle, da sie nur teilweise abgereichert werden können. Neuerdings wurde gefunden, daß sich auch aus Leunakalk Calciumcarbonatpulver herstellen lassen, die sich durch einen hohen Weißgrad auszeichnen und als Füllstoffe für viele Einsatzgebiete gut geeignet sind. Wenn es auch nach DD-PS 264905 möglich ist, den Gehalt an Nebenkomponenten gegenüber dem Anfallkalk wesentlich zu senken, ist es z. B. nicht möglich, die Sulfationen restlos zu entfernen.

Bedeutend reinere Produkte lassen sich durch Fällung aus wäßrigen Lösungen erhalten, wobei die Reinheit in erster Linie durch die Reinheit der verwendeten wäßrigen Lösungen bestimmt wird. Die Herstellung der reinen Lösungen ist jedoch recht aufwendig. Das trifft besonders für die Calciumsalzlösung zu. Andererseits fallen calciumionenhaltige Lösungen, z. T. in beträchtlichen Mengen, als Abprodukte in der Industrie an. Dazu gehören z. B. die Endlaugen der Sodaindustrie und Lösungen, die bei der Neutralisation saurer Wässer entstehen. Diese Lösungen enthalten meist beträchtliche Mengen anderer Stoffe. Reiner Lösungen werden erhalten, wenn Säuren mit entsprechenden festen Calciumverbindungen neutralisiert werden. So werden in vielen Ländern beträchtliche Mengen Salzsäure mit Kalk neutralisiert, da in diesen Ländern ein Überschuß an Salzsäure vorhanden ist. Soll aus diesen Lösungen Calciumcarbonat hoher Reinheit hergestellt werden, müssen diese Lösungen einer meist recht aufwendigen Reinigung unterzogen werden.

Auch wenn Ausgangslösungen extrem rein sind, enthalten die Fällprodukte stets gewisse Verunreinigungen, da neben den Calciumionen und Carbonationen immer bestimmte andere Ionen, die als Gegenionen in den Lösungen enthalten sein müssen, in das CaCO<sub>3</sub>-Gitter eingebaut werden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel ist, auf einfache Weise mit niedrigen Kosten Calciumcarbonatpulver hoher Reinheit, die sich besonders als Füllstoffe eignen, aus wäßrigen Lösungen durch Fällung herzustellen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von besonders als Füllstoff geeigneten Calciumcarbonatpulvern aus wäßrigen Lösungen durch Fällung zu entwickeln, wobei die Fällstufe so zu gestalten ist, daß der Einbau von Fremdionen in das CaCO<sub>3</sub>-Gitter weitgehend vermieden wird und gleichzeitig Korngröße und Oberflächenstruktur gezielt einflußbar sind.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß bei Verwendung von wäßrigen calciumionenhaltigen Lösungen und wäßrigen carbonationenhaltigen Lösungen die Fällung bei Temperaturen von 20–40°C, vorzugsweise 20–35°C, unter schwach basischen Bedingungen durchgeführt, der gebildete vorwiegend aus Vaterit bestehende Feststoff in Gegenwart einer wäßrigen Phase so lange bei Temperaturen von 15–80°C, vorzugsweise 20–50°C, gehalten wird, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat, dieser Feststoff nach bekannten Verfahren abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und gegebenenfalls nachzerkleinert wird.

Die Fällung sollte bei einem pH-Wert von 7,2–10,5, vorzugsweise 7,5–10, durchgeführt werden. Als wäßrige calciumionenhaltige Lösung kann eine durch Auflösen der entsprechenden Salze, insbesondere von  $\text{CaCl}_2$  und von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , in Wasser hergestellte calciumionenhaltige Lösung eingesetzt werden. Es können auch calciumionenhaltige Lösungen verwendet werden, die durch Behandeln von calciumcarbonat-, calciumoxid- oder calciumhydroxidhaltigen Stoffen mit Säuren, insbesondere mit HCl und  $\text{HNO}_3$ , hergestellt wurden. Besonders vorteilhaft ist, daß auch industrielle Anfallösungen, die Calciumionen enthalten, verwendet werden können. Geeignet sind beispielsweise die bei der Sodaherstellung nach dem Solvay-Verfahren anfallende geklärte und gereinigte calciumchloridhaltige Endlösung und die bei der Gewinnung von Lithiumverbindungen nach DDR-Patent 257 245 anfallende Calciumchloridlösung. Bei Verwendung ammoniumcarbonathaltiger Lösungen kann auch eine Calciumchloridlösung eingesetzt werden, die freien Ammoniak enthält.

Bei der Nutzung technischer Lösungen muß besonders den Sulfationen Beachtung geschenkt werden, da die Gefahr besteht, daß sich festes Calciumsulfat bildet, welches kaum wieder vollständig in Lösung gebracht werden kann. Es wurde nun gefunden, daß sich die zulässige Sulfationenkonzentration bedeutend erhöhen läßt, wenn die Calciumcarbonatfällung mit einem Unterschub an Calciumionen durchgeführt wird.

Als carbonathaltige Lösungen eignen sich besonders alkali- und ammoniumcarbonathaltige Lösungen. Werden alkalicarbonathaltige Lösungen eingesetzt, spielt es keine Rolle, ob sie durch Auflösen der entsprechenden Feststoffe oder Carbonisieren der Laugen hergestellt wurden. Dabei können auch die chloridhaltigen Lösungen, die bei der Alkalichlorid-Elektrolyse nach dem Disphragmaverfahren anfallen, eingesetzt werden. Die Alkalicarbonatlösungen können auch durch Umsetzung von Alkalihydrogencarbonaten mit Laugen bereitete werden. Werden ammoniumcarbonathaltige Lösungen verwendet, so ist es vorteilhaft, wenn diese mehr Ammoniak enthalten, als der Formel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entspricht.

Beispielsweise kann die bei der Herstellung von Harnstoff anfallende ammoniumcarbonathaltige Lösung verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich eine aus Ammoniumhydrogencarbonat, Wasser und Ammoniak hergestellte ammoniumcarbonathaltige Lösung zu verwenden.

Erfindungswesentlich ist, daß die Fällung unter schwach basischen Bedingungen durchgeführt wird. Der Fällungsprozeß kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der diskontinuierlichen Prozeßführung kann die Carbonatlösung vorgelegt und die Calciumsalzlösung zudosiert werden. Es können aber auch beide Lösungen in das Fällgefäß dosiert werden. Im letzteren Falle ist es angezeigt, vor dem eigentlichen Fällprozeß ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen, welches auch Vateritimpfkristalle enthalten kann, vorzulegen. Die kontinuierliche Fällung wird sinnvollerweise so durchgeführt, daß beide Lösungen einem Durchflußreaktor zugeführt werden, wobei die Dosierung so gesteuert wird, daß ein schwach basisches Milieu gehalten wird. Die Dosierung läßt sich leicht über den pH-Wert regeln.

Wenn die Anforderungen an die Reinheit des Calciumcarbonatpulvers nicht zu hoch sind, kann die bei der Fällung entstandene vaterithaltige Suspension so lange bei Temperaturen zwischen 15 und 80°C gehalten werden, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat. Werden höhere Reinheitsanforderungen gestellt, sollte die bei der Fällung entstandene vaterithaltige Suspension zunächst getrennt, der Feststoff gegebenenfalls gewaschen und erneut in Wasser suspendiert und diese Suspension so lange bei einer Temperatur zwischen 15 und 80°C gehalten werden, bis sich der Vaterit zu 30–100% in Calcit umgewandelt hat. Soll eine möglichst vollständige Umwandlung des Vaterits erreicht werden, ist es sinnvoll, die Suspensionen bei den angegebenen Temperaturen zu rühren.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit läßt sich stark erhöhen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß die wäßrige Phase eine möglichst hohe Calciumionenkonzentration aufweist. Das kann z. B. dadurch erreicht werden, daß in die Suspension  $\text{CO}_2$  eingeleitet wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, der Suspension bestimmte Mengen einer Mineralsäure, insbesondere HCl und  $\text{HNO}_3$ , zuzusetzen. Der gleiche Effekt wird erreicht, wenn der Suspension Hydrogencarbonate bzw. hydrogencarbonathaltige Lösungen, besonders calciumhydrogencarbonathaltige Lösungen, zugesetzt werden.

Soll ein besonders feines Pulver erhalten werden, kann das calcithaltige Pulver einer Naßmahlung unterzogen werden. Es kann aber auch die Umwandlung des vateritischen Feststoffes in einer Naßmühle durchgeführt werden.

Bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Bedingungen wird bei der Fällung zunächst ein Feststoff hergestellt, der vorwiegend aus Vaterit besteht, und dieser Feststoff wird dann in Gegenwart einer wäßrigen Phase in einen Feststoff umgewandelt, der zu 30–100% aus Calcit besteht. Bei diesem Umkristallisationsprozeß gehen die im Vateritgitter eingebauten Fremdionen in Lösung und werden überraschenderweise bei der Abscheidung des Calcits nicht mit in dessen Gitter eingebaut, sondern verbleiben in der wäßrigen Lösung. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch die Wahl der Umwandlungsbedingungen von Vaterit in Calcit der Anteil der  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen im Feststoff, die Teilchengröße sowie die Teilchenform in weiten Grenzen variiert werden können, so daß es auf einfache Weise möglich ist, eine umfangreiche Palette unterschiedlicher Calciumcarbonatpulver herzustellen.

#### Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden 7 Beispiele erläutert werden:

##### Beispiel 1

In einem heiz- und kühlbaren Doppelwandrührkessel wurden 62 l einer Lösung vorgelegt, die pro Liter 90,0 g  $\text{NH}_3$ , 106,4 g  $\text{CO}_2$  und 5 mg  $\text{SO}_3$  enthält. Diese Ammoniumcarbonat-Lösung wurde so hergestellt, daß zunächst aus deionisiertem Wasser und  $\text{NH}_3$ -Gas, das einer Stahlflasche entnommen wurde, eine ca. 28%ige Lösung hergestellt wurde. In diese Lösung wurde  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Dabei wurde die Temperatur bei Werten von ca. 30°C gehalten. Zu dieser Lösung wurde unter intensivem Rühren 32 Liter einer

Calciumchloridlösung, die 510,6g/l  $\text{CaCl}_2$  und 100mg  $\text{SO}_3$ /l enthielt, zudosiert, wobei die Dosiergeschwindigkeit 0,65l/Minute betrug und die Temperatur bei Werten zwischen 28 und 32°C gehalten wurde. Die verwendete  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wurde in der Weise bereitet, daß 400l einer käuflichen Calciumchloridrohlaug, die durch Umsetzung von Kalk mit Salzsäure hergestellt wurde, in einem Rührkessel auf 70°C erwärmt wurde, dann wurden 25ml 30%iges Wasserstoffperoxid zugegeben, und nach ca. 5 Minuten wurden 10l Kalkmilch zugesetzt. Nach zweistündigem Rühren wurde die flüssige Phase abfiltriert.

Das Fällungsende wurde durch Entnahme von Proben und Prüfung auf vollständige Fällung festgestellt. Der gebildete Feststoff wurde mittels einer Vakuumnutsche abgetrennt, mit 50l deionisiertem Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Pulver hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,7%. Sein Weißgrad lag bei 93%. Die mittlere Korngröße betrug 20µm.

Röntgenographisch wurde er als fast reiner Vaterit identifiziert.

Aus dem vateritischen Feststoff wurde nun eine wäßrige Suspension mit einem Feststoffgehalt von 30% hergestellt. Diese wurde unter Rühren 20 Stunden bei einer Temperatur von 45°C gehalten. Dann wurde der Feststoff mittels einer Vakuumnutsche abgetrennt, mit 150l deionisiertem Wasser gewaschen, bei einer Temperatur von 100°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend analysiert. Das erhaltene Pulver hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,6%. Sein Weißgrad betrug 98%. Er wies eine mittlere Korngröße von 10µm auf.

#### Beispiel 2

Bei Verwendung der gleichen Ausgangslösungen und der gleichen Fällapparatur sowie bei gleicher Fälltemperatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden 62l Ammoniumcarbonatlösung vorgelegt und 30l Calciumchloridlösung zugegeben.

Durch Entnahme von Proben nach Zugabe der Calciumchloridlösung wurde ein Überschuß an Carbonationen in der wäßrigen Phase festgestellt. Danach wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, weiter verfahren. Das so gewonnene Pulver hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,8%. Sein Weißgrad betrug 97% und es hatte eine mittlere Korngröße von 10µm.

#### Beispiel 3

Im Gegensatz zum Beispiel 1 wurde die Ammoniumcarbonatlösung in der Weise bereitet, daß in einem Doppelwandrührbehälter 50l deionisiertes Wasser und 12l der Ammoniaklösung, wie sie bereits beschrieben wurde, vorgelegt wurden, und dazu wurden 11,9kg käufliches Ammoniumhydrogencarbonat in fester Form unter Rühren zugegeben. Die so hergestellte Lösung enthielt 90g  $\text{NH}_3$ /l und 106g  $\text{CO}_2$ /l. Ihr Sulfatgehalt betrug 5mg  $\text{SO}_3$ /l. Die Fällung und Weiterverarbeitung erfolgte, wie im Beispiel 1 beschrieben. Das erhaltene Endprodukt hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,9%. Sein Weißgrad betrug 97%, seine mittlere Teilchengröße 15µm.

Wurden zu der Ammoniumcarbonatlösung nur 30l der Calciumchloridlösung zugegeben, wies das Endprodukte folgende Parameter auf:

$\text{CaCO}_3$ -Gehalt: 99,8%

Weißgrad: 98%

Mittlere Teilchengröße: 10µm

#### Beispiel 4

In dem im Beispiel 1 erwähnten Rührkessel wurden 10l deionisiertes Wasser vorgelegt. Daraufhin wurden die unter Beispiel 1 beschriebene Calciumchloridlösung und die im Beispiel 3 beschriebene Ammoniumcarbonatlösung simultan hinzudosiert. Die Dosiergeschwindigkeit der Ammoniumcarbonatlösung betrug 1,25l/Minute, die der Calciumchloridlösung 0,65l/Minute. Die Temperatur wurde bei ca. 30°C gehalten. Während des Fällprozesses wurde ständig der pH-Wert verfolgt. Dabei wurde die Dosierung so fein nachreguliert, daß der pH-Wert sich im Bereich von 8-10 bewegte. Abtrennung und Waschen des gebildeten Feststoffes erfolgte, wie bereits beschrieben. Das so erhaltene Produkt hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,6%. Sein Weißgrad betrug 93%, seine Teilchengröße 15µm. Es bestand fast vollständig aus Vaterit.

Der feuchte Feststoff wurde, wie im Beispiel 1 erläutert, weiterverarbeitet. Das erhaltene Endprodukt hatte einen  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt von 99,8%. Sein Weißgrad lag bei 98%. Seine mittlere Teilchengröße betrug 10µm.

#### Beispiel 5

Das nach Beispiel 4 gebildete vateritische Zwischenprodukt wurde nach dem Waschen mit deionisiertem Wasser in deionisiertem Wasser aufgeschlämmt. Die so erhaltene Suspension enthielt 30% Feststoff. In 50l dieser Suspension wurde 30 Minuten lang  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Die Einleitungsgeschwindigkeit betrug 5l/h. Danach wurde die Suspension bei 45°C gerührt. Nach unterschiedlichen Zeiten wurde der gebildete Feststoff analysiert. Dabei wurde festgestellt, daß im Gegensatz zum Rühren in reinem Wasser bereits nach 10 Stunden praktisch vollständige Umwandlung des Vaterits in Calcit erfolgt war. Das nach dem Trocknen erhaltene Endprodukt wies folgende Parameter auf:

$\text{CaCO}_3$ -Gehalt: 99,8%

Weißgrad: 97%

Mittlere Teilchengröße: 10µm

#### Beispiel 6

Der nach Beispiel 3 gebildete vateritische Feststoff wurde in Wasser suspendiert, das an Calciumhydrogencarbonat gesättigt war. Es wurde ein Feststoffgehalt von ca. 30% eingestellt. Die Suspension wurde bei 25°C in einer Trommelkugelmühle 5 Stunden lang behandelt. Nach dieser Zeit war die Umwandlung des Vaterits in Calcit praktisch vollständig abgeschlossen. Das Endprodukt wies folgende Parameter auf:

$\text{CaCO}_3$ -Gehalt: 99,8%

Weißgrad: 98%

Mittlere Teilchengröße: 5µm

**Beispiel 7**

Der nach Beispiel 3 gebildete vateritische Feststoff wurde in Wasser suspendiert, welches mit Calciumhydrogencarbonat gesättigt war. Die Suspension, deren Feststoffgehalt 25% betrug, wurde unter Rühren 4 Stunden bei 45°C gehalten. Der gemäß Beispiel 1 abgetrennte, mit 150l deionisiertem Wasser gewaschene und bei 100°C im Trockenschrank getrocknete Feststoff bestand nach röntgenographischer Analyse zu ca. 80% aus Calcit und zu ca. 20% aus Vaterit. Das Endprodukt wies folgende

Parameter auf:

CaCO<sub>3</sub>-Gehalt: 99,6%

Weißgrad: 96%

Mittlere Teilchengröße: 15 µm